



دانشگاه علوم پزشکی

و خدمات بهداشتی درمانی استان اردبیل

وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی

دانشگاه علوم پزشکی اردبیل

دانشکده بهداشت

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط

عنوان:

بررسی کارایی فرآیند سونوفتون در حذف سولفاستامید از محیط‌های آبی در
حضور نانوذرات آهن صفر

استاد راهنما:

دکتر کوروش رحمانی

اساتید مشاور:

دکتر مرتضی عالیقدری

مهندس مهدی فضل زاده

محقق و نگارنده:

ترکان عبدیلی

پاییز 1396

شماره پایان نامه: 2/9508

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی بهداشت محیط

عنوان: بررسی کارایی فرآیند سونوفتوتون در حذف سولفاستامید از محیط‌های آبی در حضور نانوذرات آهن

صفر

محل انجام پژوهش: آزمایشگاه شیمی و میکروبیولوژی محیط

محقق و نگارنده: ترکان عبدیلی

استاد راهنما: دکتر کوروش رحمانی

اساتید مشاور: دکتر مرتضی عالیقدری

مهندس مهدی فضل زاده

شماره پایان نامه: 2/9508

تاریخ تصویب پایان نامه: 1395/2/22

تاریخ دفاع پایان نامه: 1396/7/5

هزینه این پایان نامه از محل اعتبار طرح تحقیقاتی مصوب شماره 2/9508 تأمین شده است و کلیه حقوق

این پایان نامه برای معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اردبیل محفوظ است.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

مهربان فرشتگانی که

لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و
تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگی، مدیون حضور سبز آنهاست.

تقدیم به خواهر عزیزم که وجودش شادی بخش و گرمای امید وجودش مایه
آرامش من است.

تشکر و قدردانی

شکر شایان نثار ایزد منان که توفیق را رفیق راهم ساخت تا این رساله را به پایان برسانم. به همین مناسبت از خانواده عزیزم که آرامش روحی و آسایش فکری را فراهم نمودند تا با حمایت های همه جانبه در محیطی مطلوب، بتوانم مراتب تحصیلی و نیز نگارش پایان نامه را به نحو احسن به اتمام برسانم سپاسگزاری می نمایم. همچنین از استاد گراتقدر، جناب آقای دکتر رحمانی که با راهنمایی های ارزشمندشان، نگارنده را در انجام این رساله یاری نمودند، کمال تشکر را دارم. از اساتید مشاور محترم جناب آقایان دکتر عالیقدری و مهندس فضل زاده که پیشنهادات ارزنده ای را در جهت ارتقای کیفی این رساله ارائه نمودند و از استاد گرامی، جناب آقای دکتر مختاری، مدیریت محترم گروه صمیمانه سپاسگزارم.

در پایان، از زحمات تمامی اساتید محترم گروه مهندسی بهداشت محیط، جناب آقای دکتر صادقی، جناب آقای دکتر وثوقی و همچنین سرکار خانم مهندس صادقی و جناب آقای آذقانی که از نظرات ایشان در طول انجام پایان نامه بهره مند گردیدم، کمال امتنان را دارم.

بررسی کارایی فرآیند سونوفتوتون در حذف سولفاستامید از محیط‌های آبی در حضور نانوذرات آهن صفر

چکیده

زمینه و هدف: در سال‌های اخیر وجود آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط‌های آبی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. ترکیبات مذکور بدلیل عدم تجزیه کامل طی فرآیندهای متداول تصفیه در محیط باقی می‌مانند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به منظور حذف بسیاری از آلاینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. هدف از مطالعه حاضر بررسی کارایی فرآیند سونوفتوتون در حذف آنتی‌بیوتیک سولفاستامید در حضور نانوذرات آهن صفر می‌باشد.

مواد و روش‌ها: تحقیق انجام شده یک مطالعه تجربی- آزمایشگاهی بود. نانوذرات آهن صفر به روش احیای سولفات آهن توسط بورهیدریدسدیم تولید گردید. تأثیر پارامترهای مختلف از قبیل pH (3-9)، غلظت نانوذرات آهن صفر (1-8 g/L)، غلظت پراکسید هیدروژن (0/05-2 M) و زمان تماس (5-90 دقیقه) بر کارایی فرآیند بررسی شد. میزان آنتی‌بیوتیک باقی‌مانده با استفاده از دستگاه HPLC-UV مجهز به ستون C18 قرائت شد. تست سمیت بمنظور تعیین میزان سمیت سولفاستامید پس از فرآیند سونوفتوتون انجام گرفت. آنالیز LC/MS نیز جهت تعیین ترکیبات حاصل از فرآیند تجزیه انجام شد.

یافته‌ها: طبق نتایج بدست آمده بیشترین میزان حذف سولفاستامید در pH=3، زمان تماس 60 دقیقه، میزان 5 g/L نانوذرات آهن صفر و غلظت 1 مولار پراکسید هیدروژن مشاهده شد. در شرایط بهینه مذکور، میزان حذف سولفاستامید 91٪ و میزان حذف COD 27٪ بوده است. مطالعه سمیت میکروبی، کاهش سمیت محلول سولفاستامید حاصل از فرآیند سونوفتوتون را نشان داد.

نتیجه گیری: طبق آزمایشات صورت گرفته فرآیند سونوکاتالیست به همراه کاربرد نانوذرات آهن صفر و پراکسید هیدروژن بعنوان عامل اکسیدکننده، روشی مؤثر در کاهش آنتی‌بیوتیک سولفاستامید و سایر ترکیبات مقاوم به تجزیه بیولوژیکی می‌باشد.

واژگان کلیدی: سونوکاتالیست، سولفاستامید، نانوذرات آهن صفر، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته

فصل اول: کلیات و پیشینه تحقیق

<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-1- مقدمه</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-2- بیان مسئله</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-3- آنتی بیوتیکها</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-4- مکانیسم اثر آنتی بیوتیکها</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-4-1- جلوگیری از ساخت دیواره سلولی باکتری</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-4-2- تغییر در عملکرد غشای سلولی</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-4-3- مهار پروتئین سازی</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-4-4- مهارکننده سنتز اسید نوکلئیک</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-4-5- آنتی بیوتیکهای سولفونامیدی</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-4-6- موارد مصرف آنتی بیوتیکها</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-5- روشهای حذف ترکیبات آلی از آب</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-5-1- فیلتراسیون غشایی</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-5-2- فتولیز</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-5-3- ازناسیون</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-5-4- جذب سطحی</u>

<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>5-5-1- انعقاد شیمیایی</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>6-5-1- تابش فرابنفش</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>7-5-1- تجزیه بیولوژیکی</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>8-5-1- فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>6-1- نانوتکنولوژی</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>7-1- نانوذرات آهن صفر</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>8-1- کاربرد H_2O_2 در فرایندهای پیشرفته تصفیه</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>9-1- کاربرد امواج فراصوت در فرایندهای پیشرفته تصفیه</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>10-1- فرایند فتون</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>11-1- فرایند پیشرفته فتون</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>12-1- مطالعه سینتیک واکنش</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-12-1- واکنش مرتبه صفر</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>2-12-1- واکنش مرتبه اول</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>3-12-1- واکنش مرتبه دوم</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>13-1- بررسی متون</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-13-1- مقدمه</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>2-13-1- مطالعات انجام گرفته در ایران</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>3-13-1- مطالعات جهان</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>14-1- اهداف و فرضیات</u>
<u>Error! Bookmark not defined.</u>	<u>1-14-1- هدف کلی</u>

Error! Bookmark not defined. 2-14-1 اهداف ویژه

Error! Bookmark not defined. 3-14-1 اهداف کاربردی

فصل دوم: مواد و روش‌ها

Error! Bookmark not defined. 1-2 مقدمه

Error! Bookmark not defined. 2-2 طرح کلی تحقیق

Error! Bookmark not defined. 1-2-2 بررسی منابع علمی

Error! Bookmark not defined. 2-2-2 جامعه آماری، روش نمونه‌گیری و حجم نمونه

Error! Bookmark not defined. 3-2-2 روش گردآوری اطلاعات

Error! Bookmark not defined. 3-2 مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش

Error! Bookmark not defined. 4-2 روش انجام آزمایش

Error! Bookmark not defined. 1-4-2 سنتز نانوذرات آهن صفر

Error! Bookmark not defined. 2-4-2 آماده سازی نمونه

Error! Bookmark not defined. 3-4-2 آنالیز نمونه

Error! Bookmark not defined. 4-4-2 مواد مورد استفاده

Error! Bookmark not defined. 5-4-2 تعیین مشخصات کاتالیزورهای مورد استفاده

Error! Bookmark not defined. 5-2 متغیرهای پژوهش

Error! Bookmark not defined. 6-2 آزمایشات مربوط به فرایند حذف سولفاستامید

Error! Bookmark not defined. 1-6-2 رسم منحنی کالیبراسیون دستگاه HPLC

Error! Bookmark not defined. 2-6-2 بررسی تأثیر pH در فرایند سونوفتون

3-6-2- بررسی تأثیر دوز نانوذرات آهن صفر در فرایند سونوفتتون **Error! Bookmark not defined.**

4-6-2- بررسی تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن در فرایند سونوفتتون **Error! Bookmark not defined.**

5-6-2- بررسی تأثیر زمان تماس در فرایند سونوفتتون **Error! Bookmark not defined.**

6-6-2- بررسی تأثیر هرکدام از فرایندها تحت شرایط بهینه بر کارایی فرایند سونوفتتون **Error! Bookmark not defined.**

7-2- آزمون LC-MS **Error! Bookmark not defined.**

8-2- تست سمیت **Error! Bookmark not defined.**

9-2- آزمایش COD به روش تقطیر بسته **Error! Bookmark not defined.**

1-9-2- دستگاههای موردنیاز برای انجام آزمایش **Error! Bookmark not defined.**

2-9-2- محلولها **Error! Bookmark not defined.**

3-9-2- روش انجام آزمایش **Error! Bookmark not defined.**

فصل سوم: نتایج

1-3- مقدمه **Error! Bookmark not defined.**

2-3- مشخصات نانوذرات آهن صفر **Error! Bookmark not defined.**

1-2-3- نتایج آنالیز XRD **Error! Bookmark not defined.**

2-2-3- نتایج آنالیز SEM **Error! Bookmark not defined.**

3-2-3- نتایج آنالیز TEM **Error! Bookmark not defined.**

4-2-3- نتایج آنالیز FTIR **Error! Bookmark not defined.**

3-3- تأثیر pH اولیه محلول بر کارایی فرایند سونوفتتون **Error! Bookmark not defined.**

Error! Bookmark not defined. 3-4- تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات بر کارایی فرایند سونوفتوتون.

Error! Bookmark not defined. 3-5- تأثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن بر کارایی فرایند سونوفتوتون.

Error! Bookmark not defined. 3-6- تأثیر زمان تماس بر کارایی فرایند سونوفتوتون.

Error! Bookmark not defined. 3-7- بررسی کارایی فرایندهای NZVI، H_2O_2 و اولتراسونیک به تنهایی.

Error! Bookmark not defined. 3-8- بررسی روند تغییرات COD محلول طی فرایند سونوفتوتون.

Error! Bookmark not defined. 3-9- آزمون تست سمیت.

Error! Bookmark not defined. 3-10- نتایج آنالیز LC/MS.

Error! Bookmark not defined. 3-11- استفاده مجدد از نانوذرات آهن صفر.

Error! Bookmark not defined. 3-12- بررسی سینتیک واکنش حذف سولفاستامید.

فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری

Error! Bookmark not defined. 4-1- مکانیسم فرایند فتوتون.

Error! Bookmark not defined. 4-2- بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوذرات آهن صفر.

Error! Bookmark not defined. 4-3- تأثیر pH اولیه محلول بر کارایی فرایند سونوفتوتون.

Error! Bookmark not defined. 4-4- تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات آهن صفر بر کارایی فرایند سونوفتوتون.

Error! Bookmark not defined. 4-5- تأثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن بر کارایی فرایند سونوفتوتون.

Error! Bookmark not defined. 4-6- تأثیر زمان تماس بر کارایی فرایند سونوفتوتون.

Error! Bookmark not defined. 4-7- بررسی کارایی فرایندهای NZVI، H_2O_2 و اولتراسونیک به تنهایی.

8-4- بررسی روند تغییرات COD محلول طی فرایند سونوفتوتون. Error! Bookmark not defined.

9-4- سمیت ترکیبات حاصل از تجزیه آنتی بیوتیک. Error! Bookmark not defined.

10-4- استفاده مجدد از نانوذرات آهن صفر. Error! Bookmark not defined.

11-4- سینتیک واکنش حذف سولفاستامید. Error! Bookmark not defined.

12-4- نتیجه گیری. Error! Bookmark not defined.

13-4- پیشنهادات. Error! Bookmark not defined.

فصل پنجم: مراجع

1-5- مراجع.....91

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول 1-1) مقایسه پتانسیل اکسیداسیون اکسیدکننده های مختلف	20
جدول 1-2) تعداد کل نمونه ها با توجه به متغیرهای مورد مطالعه	42
جدول 2-2) متغیرهای اندازه گیری شده	49
جدول 3-2) حجم نمونه و واکنشگرهای مورد نیاز (میلی لیتر)	57
جدول 1-3) جایگاه باندهای عاملی موجود در سطح نانوذرات آهن صفر بر اساس نتایج آنالیز FTIR	
Error! Bookmark not defined.	
جدول 2-3) میزان بازدارندگی از رشد محلول آنتی بیوتیک تصفیه نشده و تصفیه شده	71

جدول 3-3) نتایج آنالیز LC/MS.....72

جدول 4-1) بررسی نتایج حاصل از پژوهش حاضر و مقایسه آن با مطالعات مشابه.....83

فهرست نمودارها

عنوان	صفحه
نمودار 2-1) منحنی کالیبراسیون دستگاه HPLC جهت سنجش سولفاستامید.....	50
نمودار 3-1-الف) آنالیز تکنیک پراش پرتو X نانوذرات آهن صفر سنتز شده	Error! Bookmark not defined.
نمودار 3-1-ب) آنالیز تکنیک پراش پرتو X نانوذرات آهن صفر پس از واکنش سونوکاتالیستی	Error! Bookmark not defined.
نمودار 3-2-الف) آنالیز FTIR نانوذرات آهن صفر قبل از واکنش.....	64
نمودار 3-2-ب) آنالیز FTIR نانوذرات آهن صفر بعد از واکنش.	Error! Bookmark not defined.
نمودار 3-3) تأثیر pH بر راندمان حذف سولفاستامید.....	66
نمودار 3-4) تأثیر غلظت NZVI بر راندمان حذف سولفاستامید.....	66
نمودار 3-5) تأثیر غلظت H ₂ O ₂ بر راندمان حذف سولفاستامید.....	68
نمودار 3-6) تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف سولفاستامید.....	68
نمودار 3-7) راندمان حذف فرایند سونوفتوتون و هرکدام از فرایندها به تنهایی.....	69
نمودار 3-8) میزان COD محلول قبل و بعد از واکنش سونوفتوتون.....	70
نمودار 3-9) آنالیز LC/MS.....	72
نمودار 3-10) قابلیت استفاده مجدد نانوذرات آهن صفر.....	73
نمودار 3-11) مدل سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم تجزیه سولفاستامید.....	75

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل 2-1) تصویر دستگاه FAPAN 400R.....	Error! Bookmark not defined.
شکل 2-2) شماتیک پیلوت سنتز نانوذرات آهن صفر.....	45
شکل 2-3) تصویر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده.....	Error! Bookmark not defined.
شکل 3-1-الف) نتایج آنالیز SEM نانوذرات آهن صفر سنتز شده.....	61
شکل 3-1-ب) نتایج آنالیز SEM نانوذرات آهن صفر پس از فرایند سونوفتتون.....	61
شکل 3-2) نتایج آنالیز TEM نانوذرات آهن صفر.....	62
شکل 4-1) مکانیسم غیررادیکالی فنتون و واکنش Haber - Weiss.....	78
شکل 4-2) واکنشهای پایه و ترکیبات میانی فرایند فنتون کلاسیک و فرایند فنتون فلزی.....	79
شکل 4-3) مکانیسم پیشنهادی غیر رادیکالی واکنش فنتون.....	
.....	Error! Bookmark not defined.

لیست علائم اختصاری

AOP: Advanced Oxidation Process

AFP: Advanced Fenton Process

COD: Chemical Oxygen Demand

BOD: Biological Oxygen Demand

STP: Sewage treatment plant

SEM: Scanning Electron Microscope

TEM: Transmission Electron Microscopy

XRD: X-ray Diffraction

FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy

LC/MS: Liquid Chromatography/Mass spectrometry

HPLC: High performance Liquid Chromatography

EDC: Endocrine Disrupting Compounds

H₂O₂: Hydrogen peroxide

SCP: Sulfachloropyridazine

pH: potential of Hydrogen

NZVI: Nano Zero Valent Iron

US: Ultrasonic

OD: Optical Density

